

Japanese Patent Laid-open Publication No. HEI 9-241484 A

Publication date: September 16, 1997

Applicant: NIPPON ZEON CO LTD

Title: THERMOPLASTIC NORBORNENE-BASED RESIN COMPOSITION

5

[Scope of Claim for Patent]

[Claim 1] A resin composition comprising:

a thermoplastic norbornene-based resin, and

(a) a compound represented by the general formula:  $RX_n$   
10 wherein n represents a natural number, R represents a  
hydrocarbon group which may have a hydroxyl group, X  
represents a hydroxyacyloxy group, provided that when n is  
2 or more, Xs whose number is n may be the same or  
different, and the number of total carbon atoms in the  
15 formula is 16 or more, and/or

(b) a C16 or more saturated alcohol.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field of the Invention]

20 The present invention relates to a resin composition  
excellent in releasability and in particular to a  
thermoplastic norbornene-based resin composition which can  
be easily blended, hardly generates voids at the time of  
molding, and is excellent in releasability.

25

[0010] In the present invention, the number-average  
molecular weight of the thermoplastic norbornene-based  
resin, in terms of polystyrene- or polyisoprene-equivalent  
30 molecular weight determined by GPC (gel permeation  
chromatography) using toluene, decalin and cyclohexane as  
the solvent, is 10,000 or more, preferably 15,000 or more,

more preferably 20,000 or more, and simultaneously is  
200,000 or less, preferably 100,000 or less, more  
preferably 50,000 or less. When the molecular weight is  
too low, mechanical strength is low, while when the  
5 molecular weight is too high, molding is difficult. In the  
case of the polymer having unsaturated bonds in its major-  
chain structure, such as the ring-opened polymer consisting  
of norbornene-type monomers, the main-chain structure is  
preferably saturated by hydrogenation. When hydrogenation  
10 is carried out, the degree of hydrogenation of the main-  
chain structure is made preferably 90% or more, more  
preferably 95% or more, still more preferably 99% or more.  
When there are many unsaturated bonds in the major-chain  
structure due to a low degree of hydrogenation, the polymer  
15 is poor in heat resistance, etc., thus making its stable  
use for a long time difficult in some cases.

[0012] (Lubricant)

20 The lubricant used in the present invention is (a) a  
compound represented by the general formula 1:  $RX_n$  wherein  
n represents a natural number, R represents a hydrocarbon  
group which may have a hydroxyl group, X represents a  
hydroxyacyloxy group, provided that when n is 2 or more, Xs  
25 whose number is n may be the same or different; and the  
number of total carbon atoms in the formula is 16 or more  
(hereinafter, "compound (a)"), and/or (b) a C16 or more  
saturated alcohol (hereinafter, "alcohol (b)").

[0013] The compound (a) of the general formula 1 wherein  
30 the R group (hydrocarbon group which may have a hydroxyl  
group) is saturated is preferable because it is chemically  
stable and its molded product is hardly colored. In  
respect of the effect, the R group is preferably a

hydrocarbon group which does not have a hydroxyl group.  
 When n in the general formula 1 is 2 or more, the X group (hydroxyacyloxy group) may not be bound to the same carbon in the R group (hydrocarbon group). In the present  
 5 invention, the hydroxyacyloxy group is a group represented by  $-O(CO)C_mH_{2m+1-k}(OH)_k$  (provided  $k \leq 2m+1$ ), assuming that each of k and m is a natural number. The number (= value of k) of OH groups in the X group is preferably 1 for higher effect, and the OH group may not be bound to the terminal  
 10 carbon. Similarly,  $-COO-$  in the X group may not be bound to the terminal carbon either. When n is 2 or more, the compound wherein  $X_n$  groups are the same is usually used because of easy production. If n is 1, or if n is 2 or more and X groups whose number is n are the same, then the  
 15 number of OH groups in the X group is 1, and if the R group does not have a hydroxy group, the compound (a) is represented by the general formula 2:

[Formula 1]  $C_1H_{21+2-n}[O(CO)C_mH_{2m}OH]_n$

wherein 1, m, and n each represent a natural number, and  
 20  $1+(m+1) \times n \geq 16$ .

[0014] The number of carbon atoms in the R group in the general formula 1 is preferably 2 or more, more preferably 3 or more, and simultaneously is preferably 60 or less, more preferably 50 or less. That is, 1 in the general  
 25 formula 2 is preferably 2 or more, more preferably 3 or more, and simultaneously is 60 or less, more preferably 50 or less. The number of carbon atoms in the X group in the general formula 1 is preferably 13 or more, more preferably 16 or more and simultaneously is preferably 50 or less.  
 30 That is, m in the general formula 2 is preferably 12 or more, more preferably 15 or more, and simultaneously is preferably 49 or less. In the general formulae 1 and 2, n is preferably 2 or more, more preferably 3 or more, and

simultaneously is preferably 10 or less, more preferably 7 or less, still more preferably 5 or less. However, n shall not be higher than 21+2. The number of total carbon atoms in the compound (a), that is,  $1+(m+1) \times n$  in the general formula 2 is preferably 16 or more, preferably 20 or more, more preferably 24 or more, and simultaneously is preferably 120 or less, more preferably 90 or less, still more preferably 60 or less.

[0015] In other words, the compound (a) is a compound having a structure wherein an OH group of an alcohol is bound via an ester linkage to an OH group-containing saturated fatty acid. The production method is not particularly limited, and the product is not limited to a compound wherein an OH group of an alcohol is bound via an ester linkage to a fatty acid, which was obtained by reacting an alcohol with an OH group-containing saturated fatty acid, and may be a compound having the same structure as above. For higher effect, the product is particularly preferably a compound wherein all OH groups of an alcohol are bound via ester linkages to an OH group-containing saturated fatty acid. In the alcohol (that is, a compound wherein OH groups whose number is n are bound to the R group in the general formula 1), the number of carbon atoms (= the number of carbon atoms in the R group in the general formula 1, that is, 1 in the general formula 2) is preferably 2 or more, more preferably 3 or more and simultaneously is preferably 60 or less, more preferably 50 or less, and the number of OH groups (n in the general formulae 1 and 2 wherein the R group does not have a hydroxyl group) is preferably 2 or more, more preferably 3 or more and simultaneously is preferably 10 or less, more preferably 7 or less, still more preferably 5 or less. Examples of the alcohol include glycerol, trimethylol

propane, pentaerythritol, diglycerol, triglycerol,  
dipentaerythritol, ethylene glycol, stearyl alcohol, 1,6,7-  
trihydroxy-2,2-di(hydroxymethyl)-4-oxoheptane, sorbitol, 2-  
methyl-1,6,7-trihydroxy-2-hydroxymethyl-4-oxoheptane,  
5 1,5,6-trihydroxy-3-oxohexane, etc. The OH group-containing  
saturated fatty acid is a compound preferably having one OH  
group, wherein the number of carbon atoms (= the number of  
carbon atoms in the X group in the general formula 1, that  
is, the number of m [in the general formula 2] plus 1) is  
10 13 or more, preferably 16 or more, and simultaneously is  
preferably 50 or less. Specific examples of the OH group-  
containing saturated fatty acid include  
hydroxyheptadecanoic acid, hydroxyoctadecanoic acid  
(hydroxystearic acid), hydroxyeicosanoic acid,  
15 hydroxydocosanoic acid, hydroxyhexacosanoic acid, and  
hydroxytriacontanoic acid.

[0016] With respect to the compound (a), the number of  
carbon atoms in the R group (1 in the general formula 2, or  
the number of carbon atoms in the alcohol), the number of  
20 carbon atoms in the X group (the number of m [in the  
general formula 2] plus 1, or the number of total carbon  
atoms in the OH group-containing saturated fatty acid), or  
the number of total carbon atoms (the number of  $1+(m+1) \times n$   
in l, m, and n in the general formula 2) is too small, the  
25 compound (a) is easily evaporated and hardly usable, while  
when the number is too great, the outward appearance of the  
molded product is deteriorated due to bleeding.

[0017] Examples of the compound (a) include compounds  
having a structure wherein all OH groups of an alcohol are  
30 bound via ester linkages to an OH group-containing  
saturated fatty acid (that is, compounds represented by the  
general formula 1 wherein R is a hydrocarbon group not  
having a hydroxyl group), for example, 12-hydroxystearic

acid triglyceride, 12-hydroxystearic acid stearyl alcohol, pentaerythritol-tetra-12-hydroxy stearate, ethylene glycol-di-12-hydroxy stearate, propylene glycol-di-12-hydroxy stearate, etc., or compounds having a structure wherein

5 some OH groups of an alcohol are bound via ester linkages to an OH group-containing saturated fatty acid (compounds represented by the general formula 1 wherein R is a hydrocarbon group having a hydroxyl group), for example, 12-hydroxystearic acid monoglyceride. Further, use can

10 also be made of commercially available compounds Kaowax 85P (manufactured by Kao) and Himakoh (manufactured by Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd.) wherein all OH groups of an alcohol are bound via ester linkages to an OH group-containing saturated fatty acid.

15 [0018] The alcohol (b) is the one containing 16 or more carbon atoms, preferably 18 or more carbon atoms, more preferably 20 or more carbon atoms and preferably 60 or less carbon atoms, more preferably 50 or less carbon atoms. When the number of carbon atoms is small, the alcohol is

20 easily evaporated and hardly kneaded, while when the number is too great, the outward appearance of the molded product is deteriorated due to bleeding. It may be a polyvalent alcohol having a plurality of OH groups.

[0019] Examples of the alcohol (b) include monovalent

25 saturated alcohols such as C16 hexadecanol, C17 heptadecanol, C18 octadecanol, C24 decyltetradecanol and C26 hexacosanol, and C30 triacontanol; and divalent saturated alcohols such as C16 1,2-hexadecane diol, C17

30 2,3-heptadecane diol, C18 1,3-octadecane diol and C24 1,2-decyltetradecane diol. As C16 or more saturated alcohols, it is also possible to employ commercial products Uniline 350, Uniline 425, Uniline 550 and Uniline 700 (these 4 products are manufactured by TOYO PETROLITE), NJ Coal C32-

36, NJ Coal 240A, NJ Coal 200A and NJ Coal 160BR (these 4 products are manufactured by New Japan Chemical Co., Ltd.).

5 [0023] Other lubricants, for example, a compound having a structure of a partially esterified product of a trivalent or more polyvalent alcohol and a compound having a structure of a partially etherified product of a trivalent or more polyvalent alcohol, can be simultaneously used in a  
10 range such that the effect of the present invention is not substantially hindered. Further, various additives may be added. For example, in the case of the thermoplastic norbornene-based resin, it is possible to add phenol- or phosphorus-based antioxidants; phenol-based heat  
15 deterioration inhibitors; benzophenone- or benzotriazole-based UV light stabilizers; amine-based antistatic agents; and hindered amine-based weatherability stabilizers. These additives may be added simultaneously with, before or after compounding with the compound (a) and/or the alcohol (b).  
20 For example, for preventing aging or heat deterioration by heating in drying the resin, the antioxidant or heat deterioration inhibitor may be added to the polymerization reaction solution or to the hydrogenation reaction solution, and the resin may be recovered as the resin to which such  
25 additives were added.

[0025] (Usage) The molding material of the present invention is used in, for example, optical materials such  
30 as optical disks (read-only disks on which images and voices are recorded, such as a compact disk, a laser disk, a digital video disk, CD-ROM or the like, CD-R capable of re-writing and reading information, phase change-type disks

capable of writing, reading, eliminating, and overwriting  
information, photo-magnetic disks, etc.), optical lenses  
(camera lenses, pickup lenses for optical disks, fθ lenses  
for laser printers, spectacle lenses, etc.), a prism, a  
5 light diffusion plate, an optical card, an optical fiber,  
an optical mirror, a liquid crystal display substrate, a  
light guide plate, a polarizing film, a retardation film,  
etc.; medical instruments such as containers for liquid,  
powder or solid pharmaceutical preparations (container for  
10 liquid pharmaceutical preparation for injection, ampoule,  
vial, pre-filled syringe, transfusion bag, sealed  
pharmaceutical bag, press-through package, solid  
pharmaceutical container, eye-drop container, etc.),  
sampling containers (sampling test tube for blood  
15 examination, cap for pharmaceutical containers, blood  
collection tube, sample container, etc.), medical  
instruments (hypodermic syringe, etc.), containers for  
sterilizing medical instruments (for surgical knife, for  
forceps, for gauze, for contact lenses, etc.),  
20 laboratory/analysis instruments (beaker, Petri dish, flask,  
test tube, centrifuge tube, etc.), medical optical parts  
(plastic lens for medical examination, etc.), piping  
materials (medical transfusion tubes, piping, connectors,  
valves, etc.), artificial organs and parts thereof (cavity  
25 lining, artificial heart, artificial dental root, etc.);  
electronic part-treating instruments such as treatment or  
delivery containers (tank, tray, carrier, casing, etc.),  
protective materials (carrier tape, separation/film, etc.),  
piping (pipe, tube, valve, flow meter, filter, pump, etc.),  
30 and containers for liquid (sampling container, bottle,  
ampoule bag, etc.); electrical insulating materials such as  
covering materials (for electric wire, for cable, etc.),  
electronic instrument body for public welfare and industry



(copier, computer, printer, TV set, video deck, video camera, etc.), and structural members (parabolic antenna structural member, flat antenna structural member, radar dome structural member, etc.); circuit substrates such as  
5 general circuit substrate (rigid print substrate, flexible print substrate, multilayer print circuit board, etc.) and high-frequency circuit substrates (circuit substrate for satellite communication instruments, etc.); base materials for transparent electroconductive film (liquid crystal  
10 substrate, optical memory, face heater element, etc.); sealing medium such as semiconductor sealing medium (transistor sealing medium, IC sealing medium, LSI sealing medium, LED sealing medium, etc.) and electrical/electronic part sealing medium (motor sealing medium, condenser  
15 sealing medium, switch sealing medium, sensor sealing medium, etc.); automobile interior decorating materials such as covers for room mirrors and meters; and automobile exterior decorating materials such as covers for door mirrors, fender mirrors, beam lenses, lights, etc.

20 [0026] (Mode) The mode of the present invention includes (1) a resin composition comprising a thermoplastic norbornene-based resin and (a) a compound represented by the general formula 1 and/or (b) a C16 or more saturated alcohol; (2) the resin composition described in the above-  
25 mentioned (1), wherein the thermoplastic norbornene-based resin is an ring-opened polymer of norbornene-type monomers, a hydrogenated product thereof, an addition polymer of norbornene-type monomers, or a norbornene-type monomer/olefin addition polymer; (3) the resin composition  
30 described in the above-mentioned (1) or (2), wherein the number-average molecular weight of the thermoplastic norbornene-based resin, as determined by gel permeation chromatography, is 10,000 to 200,000; (4) the resin

composition described in any one of the above-mentioned (1) to (3), wherein the thermoplastic norbornene-based resin is a hydrogenated product of a ring-opened polymer of norbornene-type monomers, and the degree of hydrogenation of the main-chain structure thereof is 90% or more; (5) the resin composition described in any one of the above-mentioned (1) to (4), wherein the glass transition temperature of the thermoplastic norbornene-based resin is 110 to 200°C; (6) the resin composition described in any one of the above-mentioned (1) to (5), wherein in the compound (a) represented by the general formula 1, the R group is saturated; (7) the resin composition described in any one of the above-mentioned (1) to (6), wherein in the compound (a) represented by the general formula 1, the number of OH groups contained in the X group in the general formula 1 is 1; (8) the resin composition described in any one of the above-mentioned (1) to (7), wherein in the compound (a) represented by the general formula 1, the number of carbon atoms in the R group in the general formula 1 is 3 or more; (9) the resin composition described in the above-mentioned (8), wherein in the compound (a) represented by the general formula 1, the number of carbon atoms in the R group in the general formula 1 is 3 to 60; (10) the resin composition described in any one of the above-mentioned (1) to (9), wherein in the compound (a) represented by the general formula 1, the number of carbon atoms in the X group in the general formula 1 is 13 or more; (11) the resin composition described in the above-mentioned (10), wherein in the compound (a) represented by the general formula 1, the number of carbon atoms in the X group in the general formula 1 is 13 to 50; (12) the resin composition described in any one of the above-mentioned (1) to (11), wherein in the compound (a) represented by the

general formula 1, n in the general formula 1 is from 3 to (21+2); (13) the resin composition described in the above-mentioned (12), wherein in the compound (a) represented by the general formula 1, n in the general formula 1 is 3 to 10 and simultaneously is 21+2 or less; (14) the resin composition described in any one of the above-mentioned (1) to (13), wherein the number of carbon atoms in the compound (a) represented by the general formula 1 is 16 to 120; (15) the resin composition described in any one of the above-mentioned (1) to (14), wherein in the compound (a) represented by the general formula 1, the R group in the general formula 1 is a hydrocarbon group not having a hydroxyl group; (16) the resin composition described in any one of the above-mentioned (1) to (15), wherein the compound (a) represented by the general formula 1 is a compound represented by the general formula 2; (17) the resin composition described in the above-mentioned (16), wherein in the compound (a) represented by the general formula 1, l in the general formula 2 is 3 or more; (18) the resin composition described in the above-mentioned (17), wherein in the compound (a) represented by the general formula 1, l in the general formula 2 is 3 to 60; (19) the resin composition described in any one of the above-mentioned (15) to (18), wherein in the compound (a) represented by the general formula 1, m in the general formula 2 is 12 or more; (20) the resin composition described in the above-mentioned (18), wherein in the compound (a) represented by the general formula 1, m in the general formula 2 is 12 to 49; (21) the resin composition described in any one of the above-mentioned (1) to (20), wherein in the compound (a) represented by the general formula 1, n in the general formula 2 is 3 to (21+2); (22) the resin composition described in the above-mentioned (21),

wherein in the compound (a) represented by the general  
 formula 1, n in the general formula 2 is 3 to 10 and  
 simultaneously is  $21+2$  or less; (23) the resin composition  
 described in any one of the above-mentioned (1) to (22),  
 5 wherein the compound (a) represented by the general formula  
 1 is a compound having the same structure as the compound  
 wherein OH groups of the alcohol are bound via ester  
 linkages to the OH group-containing saturated fatty acid;  
 (24) the resin composition described in the above-mentioned  
 10 (23), wherein the compound (a) represented by the general  
 formula 1 is a compound wherein the alcohol contains 3 or  
 more carbon atoms; (25) the resin composition described in  
 the above-mentioned (24), wherein the compound represented  
 by the general formula 1 is a compound wherein the alcohol  
 15 contains 3 to 60 carbon atoms; (26) the resin composition  
 described in any one of the above-mentioned (23) to (25),  
 wherein the compound (a) represented by the general formula  
 1 is a compound wherein the alcohol has 3 or more OH  
 groups; (27) the resin composition described in the above-  
 20 mentioned (26), wherein the compound (a) represented by the  
 general formula 1 is a compound wherein the alcohol  
 contains 3 to 10 OH groups; (28) the resin composition  
 described in any one of the above-mentioned (23) to (27),  
 wherein the compound (a) represented by the general formula  
 25 1 is a compound wherein when the number of carbon atoms in  
 the alcohol is 1, the alcohol has 3 to 10 and  $(21+2)$  or  
 less OH groups; (29) the resin composition described in any  
 one of the above-mentioned (23) to (28), wherein the  
 alcohol in the compound (a) represented by the general  
 30 formula 1 is selected from glycerol, trimethylol propane,  
 pentaerythritol, diglycerol, triglycerol, dipentaerythritol,  
 1,6,7-trihydroxy-2,2-di(hydroxymethyl)-4-oxoheptane,  
 sorbitol, 2-methyl-1,6,7-trihydroxy-2-hydroxymethyl-4-

oxoheptane, 1,5,6-trihydroxy-3-oxohexane; (30) the resin composition described in any one of the above-mentioned (23) to (29), wherein the compound (a) represented by the general formula 1 is a compound wherein the OH group-containing saturated fatty acid has one OH group; (31) the resin composition described in any one of the above-mentioned (23) to (30), wherein the compound (a) represented by the general formula 1 is a compound wherein the OH group-containing saturated fatty acid contains 13 or more carbon atoms; (32) the resin composition described in the above-mentioned (31), wherein the compound (a) represented by the general formula 1 is a compound wherein the OH group-containing saturated fatty acid contains 13 to 50 carbon atoms; (33) the resin composition described in any one of the above-mentioned (23) to (32), wherein the compound (a) represented by the general formula 1 is a compound wherein the OH group-containing saturated fatty acid is selected from hydroxyheptadecanoic acid, hydroxyoctadecanoic acid, hydroxyeicosanoic acid, hydroxydocosanoic acid, hydroxyhexacosanoic acid, and hydroxytriacontanoic acid; (34) the resin composition described in any one of the above-mentioned (23) to (33), wherein the compound (a) represented by the general formula 1 is a compound having the same structure as the compound wherein all OH groups of the alcohol are bound via ester linkages to the OH group-containing saturated fatty acid; (35) the resin composition described in any one of the above-mentioned (1) to (34), wherein the compound (a) represented by the general formula 1 is selected from 12-hydroxystearic acid triglyceride, 12-hydroxystearic acid stearyl alcohol, pentaerythritol-tetra-12-hydroxy stearate, ethylene glycol-di-12-hydroxy stearate, and propylene glycol-di-12-hydroxy stearate; (36) the resin composition

described in any one of the above-mentioned (1) to (35),  
wherein the C16 or more saturated alcohol (b) contains 60  
or less carbon atoms; (37) the resin composition described  
in any one of the above-mentioned (1) to (36), wherein the  
5 C16 or more saturated alcohol (b) is selected from  
hexadecanol, heptadecanol, octadecanol, decyltetradecanol,  
hexacosanol, triacontanol, 1,2-hexadecane diol, 2,3-heptane  
diol, 1,3-octadecane diol and 1,2-decyltetradecane diol;  
and (38) the resin composition described in any one of the  
10 above-mentioned (1) to (37), wherein 100 parts by weight of  
the thermoplastic norbornene-based resin are blended with  
0.03 to 2.0 parts by weight of the compound (a) represented  
by the general formula 1 and/or the C16 or more saturated  
alcohol (b).

15

[0028] The present invention is explained below in more  
detail with reference to Reference Examples, Examples, and  
Comparative Examples.

[0029] Reference Example 1

20 300 parts by weight of 1,4-methano-1,4,4a,9a-  
tetrahydrofluorene, 1.1 parts by weight of 1-hexene, 11  
parts by weight of 0.3 wt% tungsten chloride solution in  
toluene and 0.6 part by weight of tetrabutyl tin were added  
in a nitrogen atmosphere to 690 parts by weight of  
25 dehydrated toluene and polymerized at 60°C at ordinary  
pressures for 1 hour. The resulting polymer in the  
polymerization reaction solution, as measured by high  
performance liquid chromatography (polyethylene-equivalent  
molecular weight) using toluene as the solvent, had a  
30 number-average molecular weight (Mn) of 17,700, a weight-  
average molecular weight (Mw) of 35,400 and a molecular  
weight distribution of 2.00.

[0030] To 240 parts by weight of this polymerization reaction solution were added 6 parts by weight of an alumina-supported nickel catalyst (0.70 part by weight of nickel and 0.2 part by weight of nickel oxide per 1 part by weight of the catalyst; alumina pore volume of 0.8 cm<sup>3</sup>/g; specific surface area 300 cm<sup>2</sup>/cm) and 5 parts by weight of isopropyl alcohol, and the mixture was reacted at 230°C, 45 kgf/cm<sup>2</sup>, for 5 hours in an autoclave.

[0031] The hydrogenation reaction solution from which the hydrogenation catalyst had been removed by filtration was poured into a mixed solvent of 250 parts by weight of acetone and 250 parts by weight of isopropanol under stirring, to precipitate a resin which was then recovered by filtration. The resin was washed with 200 parts by weight of acetone and then dried at 100°C for 24 hours in a vacuum dryer at a reduced pressure of 1 mmHg or less. The yield was 99% or more, and according to <sup>1</sup>H-NMR, the degree of hydrogenation of double bonds in the polymer main-chain was 99.9% or more, and the degree of hydrogenation of the aromatic ring structure was about 99.8%. The number-average molecular weight (Mn) of the resulting hydrogenation product, as determined by high performance liquid chromatography (polyisoprene-equivalent molecular weight) using cyclohexane as the solvent, was 22,600, the weight-average molecular weight (Mw) was 42,500, the molecular weight distribution (Mw/Mn) was 1.88, and the glass transition temperature (Tg) was 136°C.

#### [0032] Example 1

100 parts of the thermoplastic norbornene-based resin obtained in the Reference Example 1 and 0.3 part by weight of 12-hydroxystearic acid triglyceride (Himakoh, manufactured by Kawaken Fine Chemical) were melt-extruded

at 220°C with a twin screw extruder (TEM-35B, manufactured by Toshiba Machine Co., Ltd.) to give pellets of the composition.

[0033] The pellets were injected-molded under the following conditions to produce a test specimen of 3 mm (thickness) × 50 mm × 90 mm as well as 20 cup-shaped molded products having a height of 50.0 mm with a round bottom of 1.6 mm in thickness and 50.0 mm in diameter, whose side cut by a plane passing through the center of the bottom and being vertical to the bottom was inclined at 0.5° to the direction vertical to the bottom.

Molding machine: IS-350FB-19A by Toshiba Machine Co., Ltd.

Clamp pressure: 80 t

Resin temperature: 280°C

Mold temperature: 100°C at both the fixed side and movable side.

[0034] The resistance upon release of the molded products was about 110 kgf/cm<sup>2</sup> on average, and no cracking was recognized in the resulting 20 molded products, and voids were visually not recognized in the molded products. When the test specimen was examined for its color tone by a color difference meter, the YI value was 1.9.

[0035] Example 2

20 molded products and a test specimen were produced in the same manner as in the Example 1 except that the amount of 12-hydroxystearic acid triglyceride was changed from 0.3 part by weight to 0.6 part by weight.

[0036] The resistance upon release of the molded products was about 90 kgf/cm<sup>2</sup> on average, and no cracking was recognized in the resulting 20 molded products, and voids were visually not recognized in the molded products. In respect of color tone, the YI value was 1.9.



[0037] Example 3

20 molded products and a test specimen were produced in the same manner as in the Example 1 except that 0.3 part by weight of decyltetradecanol (NJ Coal 240A, manufactured by Shin Nippon Rika) was used in place of 0.3 part by weight of 12-hydroxystearic acid triglyceride.

[0038] The resistance upon release of the molded products was about 110 kgf/cm<sup>2</sup> on average, and cracking was not observed in the resulting 20 molded products, and voids were visually recognized in one of the molded products. In respect of color tone, the YI value was 1.9.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-241484

(43) 公開日 平成9年(1997)9月16日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 65/00	L N Y		C 0 8 L 65/00	L N Y
C 0 8 K 5/05			C 0 8 K 5/05	

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-73223

(22) 出願日 平成8年(1996)3月4日

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 多田 充

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日

本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 南 幸治

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日

本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 小原 禎二

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日

本ゼオン株式会社総合開発センター内

(54) 【発明の名称】 熱可塑性ノルボルネン系樹脂組成物

## (57) 【要約】

【課題】 熔融成形などにおいて、十分な離型性を示し、ボイドなどが発生せず、熱可塑性ノルボルネン系樹脂の耐熱性、耐薬品性、電気特性などを有している熱可塑性ノルボルネン系樹脂組成物を得る。

【解決手段】 熱可塑性ノルボルネン系樹脂（例えば、1, 4-メタノー-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレンの開環重合体の水素添加物など）100重量部に対し、(a) 一般式： $RX_n$ （式中、 $n$ は自然数を表し、 $R$ は炭化水素基を表し、 $X$ はヒドロキシアシルオキシ基を表す。ただし、 $n$ が2以上の場合、 $n$ 個の $X$ は同一でも同一でなくてもよい。また、式中の総炭素数は16以上である。）で表される化合物（例えば、12-ヒドロキシステアリン酸トリグリセリドなど）ならびに／もしくは(b) 炭素数16以上の飽和アルコール類（例えば、デシルテトラデカノールなど）0.03~2.0重量部配合して樹脂組成物を得る。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】 熱可塑性ノルボルネン系樹脂並びに

(a) 一般式： $RX_n$  (式中、 $n$ は自然数を表し、 $R$ は水酸基を有していてもよい炭化水素基を表し、 $X$ はヒドロキシアルコキシ基を表す。ただし、 $n$ が2以上の場合、 $n$ 個の $X$ は同一でも同一でなくてもよい。また、式中の総炭素数は16以上である。) で表される化合物および/または (b) 炭素数16以上の飽和アルコール類から成る樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、離型性に優れた樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、配合しやすく、成形時にボイドが発生しにくく、離型性に優れた熱可塑性ノルボルネン系樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】熱可塑性ノルボルネン系樹脂は、耐熱性、耐薬品性、電気特性などに優れた特性を有し、医療用材料、電気部品材料などを始めとして、広い範囲で成形材料として使用されはじめている。

【0003】熱可塑性ノルボルネン系樹脂の成形において、成形型からの離型性を改良することにより製造を容易にし、また、より細密な構造の成形を可能にするため、滑剤として3価以上の多価アルコールの部分エステル化物の構造を有する化合物や、3価以上の多価アルコールの部分エーテル化物の構造を有する化合物を配合することが知られている(特公平7-7529号公報、特開平5-39403号公報など)。

【0004】しかし、これらの部分エステルや部分エーテルなどの滑剤の内、低分子量のものは比較的揮発しやすく、配合のために混練する際に気化するために濃度調節が困難だったり、成形時に気化してボイド発生の原因となることがあり、場合によっては、ボイドの集中により成形品が割れたりすることがあるという問題があった。また、これらの内の高分子量のものは、揮発しにくい、その一方で離型性の改良効果が小さく、離型の際に成形品が割れやすいなどといった問題があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、十分な離型性を示し、ボイドなどが発生せず、熱可塑性ノルボルネン系樹脂の耐熱性、耐薬品性、電気特性などを有している熱可塑性ノルボルネン系樹脂組成物を目指して、鋭意研究を重ねた。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】その結果、本発明者らは熱可塑性ノルボルネン系樹脂に特定の滑剤を配合した樹脂組成物が、熱可塑性ノルボルネン系樹脂の耐熱性、耐薬品性、電気特性などを損なわず、ボイドなどが発生しにくく、離型性が十分であることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0007】かくして本発明によれば、熱可塑性ノルボルネン系樹脂並びに (a) 一般式： $RX_n$  (式中、 $n$ は自然数を表し、 $R$ は水酸基を有していてもよい炭化水素基を表し、 $X$ はヒドロキシアルコキシ基を表す。ただし、 $n$ が2以上の場合、 $n$ 個の $X$ は同一でも同一でなくてもよい。また、式中の総炭素数は16以上である。) で表される化合物および/または (b) 炭素数16以上の飽和アルコール類から成る樹脂組成物から成る樹脂組成物が提供される。

## 10 【0008】

## 【発明の実施の形態】

(熱可塑性ノルボルネン系樹脂) 熱可塑性ノルボルネン系樹脂は、特開平1-168725号公報、特開平1-190726号公報、特開平3-14882号公報、特開平3-122137号公報、特開平4-63807号公報、特開平6-298956号公報などで公知の樹脂であり、具体的には、ノルボルネン系単量体の開環重合体、その水素添加物、ノルボルネン系単量体の付加型重合体、ノルボルネン系単量体とオレフィンの付加型重合体などが挙げられる。

20

【0009】ノルボルネン系単量体も、上記公報や特開平2-227424号公報、特開平2-276842号公報、特開平6-80792号公報などで公知の単量体であって、例えば、ノルボルネン、そのアルキル、アルキリデン、芳香族置換誘導体およびこれら置換または非置換のオレフィンのハロゲン、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基などの炭素と水素以外の元素を含有する置換基を有する置換体、例えば、2-ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5, 5-ジメチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-シアノ-2-ノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-5-メチル-2-ノルボルネン、5-ヘキシル-2-ノルボルネン、5-オクチル-2-ノルボルネン、5-オクタデシル-2-ノルボルネンなど；ノルボルネンに一つ以上のシクロペンタジエンが付加した単量体、その上記と同様の誘導体や置換体、例えば、1, 4:5, 8-ジメタノ-2, 3-シクロペンタジエノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、6-メチル-1, 4:5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、1, 4:5, 10:6, 9-トリメタノ-2, 3-シクロペンタジエノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 5a, 6, 9, 9a, 10, 10a-ドデカヒドロアントラセンなど；シクロペンタジエンがディールス・アルダー反応によって多量化した多環構造の単量体、その上記と同様の誘導体や置換体、例えば、ジシ

30

40

50

クロペンタジエン、2, 3-ジヒドロジシクロペンタジエンなど; シクロペンタジエンとテトラヒドロインデンなどとの付加物、その上記と同様の誘導体や置換体、例えば、1, 4-メタノー-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレン、1, 4-メタノー-1, 4, 4a, 4b, 5, 8, 8a, 9a-オクタヒドロフルオレン、5, 8-メタノー-2, 3-シクロペンタジエノー-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレンなど; などが挙げられる。これらを単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用した例としては、ジシクロペンタジエン25~65重量%と5, 8-メタノー-2, 3-シクロペンタジエノー-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン75~35重量%を開環共重合して水素添加した樹脂などが例示される。

【0010】本発明においては、熱可塑性ノルボルネン系樹脂の数平均分子量は、トルエン、デカリン、シクロヘキサンを溶媒としたGPC（ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ）法で測定したポリスチレンまたはポリイソブレン換算値で、10,000以上、好ましくは15,000以上、より好ましくは20,000以上、かつ200,000以下、好ましくは100,000以下、より好ましくは50,000以下のものである。分子量が小さすぎると機械的強度が低く、大きすぎると成形が困難になる。なお、ノルボルネン系単量体の開環重合体のように主鎖構造に不飽和結合を有する場合は、水素添加することにより、主鎖構造を飽和させることが好ましい。水素添加する場合は、主鎖構造の水素添加率が、90%以上にすることが好ましく、95%以上にすることがより好ましく、99%以上にすることが特に好ましい。水素添加率が低く、主鎖構造中の不飽和結合が多いと、耐熱劣化性などに劣り、長期間の安定した使用が困難となる場合がある。

【0011】また、熱可塑性ノルボルネン系樹脂のガラス転移温度（以下、T<sub>g</sub>という）は、110℃以上のものが好ましく、120℃以上のものがより好ましく、130℃以上のものが特に好ましく、200℃以下のものが好ましい。T<sub>g</sub>が低すぎると耐熱性が低下し、高すぎると熔融成形が困難になる。

【0012】（滑剤）本発明で用いる滑剤は、（a）一般式1: R<sub>n</sub>X<sub>n</sub>。（式中、nは自然数を表し、Rは水酸基を有していてもよい炭化水素基を表し、Xはヒドロキシアシルオキシ基を表す。ただし、nが2以上の場合、n個のXは同一でも同一でなくてもよい。また、式中の総炭素数は16以上である。）で表される化合物（以下、化合物（a）という）および/または（b）炭素数16以上の飽和アルコール類（以下、アルコール（b）という）である。

【0013】化合物（a）は、一般式1中のR基（水酸基を有していてもよい炭化水素基）が飽和しているもの

が、化学的に安定であり、成形体が着色しにくいので好ましい。R基は効果の大きさの点で水酸基を有していない炭化水素基であることが好ましい。また、一般式1中のnが2以上の場合、X基（ヒドロキシアシルオキシ基）はR基（炭化水素基）中の同一の炭素と結合していてもよい。本発明においてヒドロキシアシルオキシ基とは、k、mを自然数とした場合に-O（CO）C<sub>m</sub>H<sub>2m+1-k</sub>（OH）<sub>k</sub>（ただし、k ≤ 2m+1）で表される基である。さらに、X基中のOH基の数（kの値）は、効果が大きいことから1が好ましく、OH基は末端の炭素に結合していてもよい。同様にX基中の-COO-も末端の炭素に結合していてもよい。なお、nが2以上の場合、製造が容易であることから、通常はn個のX基が同一のものが用いられる。nが1の場合、およびnが2以上であり、かつn個のX基が同一である場合は、X基中のOH基が1個であり、R基が水酸基を有していなければ、化合物（a）は一般式2:

【化1】C<sub>1</sub>H<sub>21+2-n</sub>[O（CO）C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>OH]<sub>n</sub>

（式中、1、m、nは自然数を表し、1+（m+1）×n ≥ 16である。）で表される。

【0014】一般式1中のR基の炭素数は好ましくは2以上、より好ましくは3以上、かつ好ましくは60以下、より好ましくは50以下である。すなわち、一般式2中の1は好ましくは2以上、より好ましくは3以上、かつ好ましくは60以下、より好ましくは50以下である。また、一般式1中のX基の炭素数は、好ましくは13以上、より好ましくは16以上、かつ好ましくは50以下である。すなわち、一般式2中のmは好ましくは12以上、より好ましくは15以上、かつ好ましくは49以下である。また、一般式1および一般式2中のnは、好ましくは2以上、より好ましくは3以上、かつ好ましくは10以下、より好ましくは7以下、特に好ましくは5以下である。ただし、nは21+2を超えることはない。さらに化合物（a）の総炭素数、すなわち一般式2中の1+（m+1）×nは、16以上、好ましくは20以上、より好ましくは24以上、かつ好ましくは120以下、より好ましくは90以下、特に好ましくは60以下のものである。

【0015】また、言い替えば、化合物（a）は、アルコール類のOH基がOH基含有飽和脂肪酸とエステル結合した構造を有する化合物である。製造方法は特に限定されず、アルコール類とOH基含有飽和脂肪酸とを反応させ、アルコール類のOH基で脂肪酸をエステル結合した化合物に限らず、それと同一の構造を有していればよい。中でも、アルコール類の全てのOH基がOH基含有飽和脂肪酸とエステル結合した構造を有する化合物が効果が大きく好ましい。アルコール類（すなわち、一般式1中のR基にn個のOH基が結合したものは、炭素数（すなわち一般式1中のR基の炭素数であり、一般式2中の1）が好ましくは2以上、より好ましくは3以

上、かつ好ましくは60以下、より好ましくは50以下であり、OH基の数(R基が水酸基を有していない場合の一般式1および一般式2中のn)が、好ましくは2以上、より好ましくは3以上、かつ好ましくは10以下、より好ましくは7以下、特に好ましくは5以下である。アルコール類の具体例としては、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセロール、トリグリセロール、ジペンタエリスリトール、エチレングリコール、ステアリアルアルコール、1, 6, 7-トリヒドロキシ-2, 2-ジ(ヒドロキシチメル)-4-オキソヘプタン、ソルビトール、2-メチル-1, 6, 7-トリヒドロキシ-2-ヒドロキシメチル-4-オキソヘプタン、1, 5, 6-トリヒドロキシ-3-オキソヘキサンなどが挙げられる。OH基含有飽和脂肪酸はOH基を好ましくは一つ有し、炭素数(すなわち一般式1中のX基の炭素の数であり、一般式2中のmに1を加えた数)が13以上、好ましくは16以上、かつ好ましくは50以下の化合物である。OH基含有飽和脂肪酸の具体的には、ヒドロキシヘプタデカン酸、ヒドロキシオクタデカン酸(ヒドロキシステアリン酸)、ヒドロキシエイコサン酸、ヒドロキシドコサン酸、ヒドロキシヘキサコサン酸、ヒドロキシトリアコンタン酸などが例示される。

【0016】化合物(a)について、R基の炭素数(一般式2中のl、あるいはアルコール類の炭素数)、X基の炭素数(一般式2中のmに1を加えた数、あるいはOH基含有飽和脂肪酸の炭素数)、または全炭素数(一般式2中のl、m、nにおいて $l + (m+1) \times n$ の値)が少なすぎると揮発しやすく使用しにくく、多すぎるとブリードのために成形品の外観不良が多くなる。

【0017】化合物(a)の具体例としては、12-ヒドロキシステアリン酸トリグリセリド、12-ヒドロキシステアリン酸ステアリアルアルコール、ペンタエリスリトール-テトラ-12-ヒドロキシステアレト、エチレングリコール-ジ-12-ヒドロキシステアレト、プロピレングリコール-ジ-12-ヒドロキシステアレトなどのアルコール類の全てのOH基がOH基含有飽和脂肪酸とエステル結合した構造を有する化合物(Rが水酸基を有さない炭化水素基である一般式1で表される化合物)や12-ヒドロキシステアリン酸モノグリセリドなどのアルコール類の一部のOH基がOH基含有飽和脂肪酸とエステル結合した構造を有する化合物(Rが水酸基を有する炭化水素基である一般式1で表される化合物)が例示される。また、アルコール類の全てのOH基がOH基含有飽和脂肪酸とエステル結合した構造を有する化合物の市販品であるカオワックス85P(花王製)、ヒマコウ(川研ファインケミカル製)なども使用できる。

【0018】アルコール類(b)は、炭素数16以上、好ましくは18以上、より好ましくは20以上、かつ好

ましくは60以下、より好ましくは50以下のものである。炭素数が少なすぎると揮発しやすく混練などが困難になり、多すぎるとブリードのために成形品の外観不良が多くなる。なお、OH基を複数持つ多価アルコールであってもよい。

【0019】アルコール類(b)の具体例としては、炭素数16のヘキサデカノール、炭素数17のヘプタデカノール、炭素数18のオクタデカノール、炭素数24のデシルテトラデカノール、炭素数26のヘキサコサノール、炭素数30のトリアコンノールなどの1価飽和アルコール類; 炭素数16の1, 2-ヘキサデカンジオール、炭素数17の2, 3-ヘプタデカンジオール、炭素数18の1, 3-オクタデカンジオール、炭素数24の1, 2-デシルテトラデカンジオールなどの2価飽和アルコール類; などが例示される。なお、炭素数16以上の飽和アルコール類として、市販品であるユニリン 350、ユニリン 425、ユニリン550、ユニリン 700(以上4つは東洋ペトロライト社製)、エヌジェコール C32-36、エヌジェコール 240 A、エヌジェコール 200A、エヌジェコール 160BR(以上4つは新日本理化製)なども使用できる。

【0020】(樹脂組成物)本発明の樹脂組成物は、熱可塑性ノルボルネン系樹脂100重量部に対して、本発明に用いる滑剤、すなわち化合物(a)および/またはアルコール類(b)を、0.03重量部以上、好ましくは0.05重量部以上、より好ましくは0.1重量部以上、かつ2.0重量部以下、好ましくは1.5重量部以下、より好ましくは1.0重量部以下配合する。

【0021】本発明に用いる滑剤の添加量が少なすぎると十分な離型効果が得られず、多すぎると熱可塑性ノルボルネン系樹脂の耐熱性、耐薬品性、耐湿性などの特性を活かすことができない。

【0022】本発明の樹脂組成物を得る方法は特に限定されず、通常は、熱可塑性ノルボルネン系樹脂溶液中に本発明に用いる滑剤を添加した後乾燥して溶媒を除去したり、樹脂と本発明に用いる滑剤のそれぞれ所定量を合わせて、ロール、ブラベンダー、押出機などを用いて機械的に混合したりする。

【0023】なお、本発明の効果を実質的に阻害しない範囲で、他の滑剤、例えば、3価以上の多価アルコールの部分エステル化物の構造を有する化合物や、3価以上の多価アルコールの部分エーテル化物の構造を有する化合物を併用してもよい。また、各種添加剤を添加してもよい。例えば、熱可塑性ノルボルネン系樹脂の場合、フェノール系やリン系などの老化防止剤; フェノール系などの熱劣化防止剤; ベンゾフェノン系やベンゾトリアゾール系などの紫外線安定剤; アミン系などの帯電防止剤; ヒンダードアミン系の耐候安定剤; などの各種添加剤を添加してもよい。これらの添加剤は、化合物(a)および/またはアルコール類(b)の配合時に添

加しても、それより前に添加しても、それより後に添加してもよい。例えば、樹脂を乾燥する際の加熱による老化や熱劣化を防止するため、老化防止剤や熱劣化防止剤は、重合反応液や水素添加反応液に添加し、樹脂を回収する際にこれらが添加された樹脂として回収してもよい。

【0024】(成形方法) 本発明の樹脂組成物は、周知の熱可塑性樹脂の成形法、例えば、射出成形法、押出成形法、インフレーション成形法、ブロー成形法、熱プレス成形法、カレンダー成形法、キャスト法、真空成形法などによって成形加工することができる。

【0025】(用途) 本発明の成形材料の用途としては、例えば、光ディスク(映像や音声を記録した読み出し専用のコンパクト・ディスク、レーザー・ディスク、デジタル・ビデオ・ディスク、CD-ROMなど、情報の追記と読み出しが可能なCD-Rなど、情報の書き込み・読み出し・消去・上書きが可能な相変化型ディスク、光磁気ディスクなど)、光学レンズ(カメラレンズ、光ディスク用ピックアップレンズ、レーザープリンタ用fθレンズ、眼鏡レンズなど)、プリズム、光拡散板、光カード、光ファイバー、光学ミラー、液晶表示素子基板、導光板、偏光フィルム、位相差フィルムなどの光学材料; 液体、粉体、または固体薬品の容器(注射用の液体薬品容器、アンプル、バイアル、プレフィルドシリンジ、輸液用バッグ、密封薬袋、プレス・スルー・パッケージ、固体薬品容器、点眼薬容器など)、サンプリング容器(血液検査用サンプリング試験管、薬品容器用キャップ、採血管、検体容器など)、医療器具(注射器など)、医療器具などの滅菌容器(メス用、鉗子用、ガーゼ用、コンタクトレンズ用など)、実験・分析器具(ビーカー、シャーレ、フラスコ、試験管、遠心管など)、医療用光学部品(医療検査用プラスチックレンズなど)、配管材料(医療用輸液チューブ、配管、継ぎ手、バルブなど)、人工臓器やその部品義(歯床、人工心臓、人造歯根など)などの医療用器材; 処理用または移送用容器(タンク、トレイ、キャリア、ケースなど)、保護材(キャリアテープ、セパレーション・フィルムなど)、配管類(パイプ、チューブ、バルブ、流量計、フィルター、ポンプなど)、液体用容器類(サンプリング容器、ボトル、アンプルバッグなど)の電子部品処理用器材; 被覆材(電線用、ケーブル用など)、民生用・産業用電子機器筐体(複写機、コンピューター、プリンター、テレビ、ビデオデッキ、ビデオカメラなど)、構造部材(パラボラアンテナ構造部材、フラットアンテナ構造部材、レーダードーム構造部材など)などの電気絶縁材料; 一般回路基板(硬質プリント基板、フレキシブルプリント基板、多層プリント配線板など)、高周波回路基板(衛星通信機器用回路基板など)などの回路基板; 透明導電性フィルム(液晶基板、光メモリー、面発熱体など)の基材; 半導体封止材(ト

ランジスタ封止材、IC封止材、LSI封止材、LED封止材など)、電気・電子部品の封止材(モーター封止材、コンデンサー封止材、スイッチ封止材、センサー封止材など)の封止材; ルームミラーやメーター類のカバーなど自動車用内装材料; ドアミラー、フェンダーミラー、ビーム用レンズ、ライト・カバーなど自動車用外装材料; などが挙げられる。

【0026】(態様) 本発明の態様としては、(1) 熱可塑性ノルボルネン系樹脂並びに(a)一般式1で表される化合物および/または(b)炭素数16以上の飽和アルコール類から成る樹脂組成物から成る樹脂組成物、(2) 熱可塑性ノルボルネン系樹脂が、ノルボルネン系単量体の開環重合体、その水素添加物、ノルボルネン系単量体の付加型重合体、またはノルボルネン系単量体とオレフィンの付加型重合体である(1)記載の樹脂組成物、(3) 熱可塑性ノルボルネン系樹脂が、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ法で測定した数平均分子量が10,000~200,000である

(1)または(2)記載の樹脂組成物、(4) 熱可塑性ノルボルネン系樹脂が、ノルボルネン系単量体の開環重合体の水素添加物であって、主鎖構造の水素添加率が90%以上である(1)~(3)のいずれかに記載の樹脂組成物、(5) 熱可塑性ノルボルネン系樹脂が、ガラス転移温度が、110~200℃のものである(1)~(4)のいずれかに記載の樹脂組成物、(6)

(a)一般式1で表される化合物が一般式1中のR基が飽和しているものである(1)~(5)のいずれかに記載の樹脂組成物、(7) (a)一般式1で表される化合物が一般式1中のX基に含有されるOH基の数が1である(1)~(6)のいずれかに記載の樹脂組成物、

(8) (a)一般式1で表される化合物が一般式1中のR基の炭素数が3以上のものである(1)~(7)のいずれかに記載の樹脂組成物、(9) (a)一般式1で表される化合物が一般式1中のR基の炭素数が3~60のものである(8)記載の樹脂組成物、(10)

(a)一般式1で表される化合物が一般式1中のX基の炭素数が13以上のものである(1)~(9)のいずれかに記載の樹脂組成物、(11) (a)一般式1で表される化合物が一般式1中のX基の炭素数が13~50のものである(10)記載の樹脂組成物、(12)

(a)一般式1で表される化合物が一般式1中のnが3~(21+2)のものである(1)~(11)のいずれかに記載の樹脂組成物、(13) (a)一般式1で表される化合物が一般式1中のnが3~10かつ21+2以下のものである(12)記載の樹脂組成物、

(14) (a)一般式1で表される化合物が炭素数16~120のものである(1)~(13)のいずれかに記載の樹脂組成物、(15) (a)一般式1で表される化合物が一般式1中のR基が水酸基を有さない炭化水素基である(1)~(14)のいずれかに記載の樹脂組

成物、(16) (a) 一般式1で表される化合物が一般式2で表される化合物である(1)~(15)のいずれかに記載の樹脂組成物、(17) (a) 一般式1で表される化合物が一般式2中の1が3以上のものである(16)記載の樹脂組成物、(18) (a) 一般式1で表される化合物が一般式2中の1が3~60のものである(17)記載の樹脂組成物、(19) (a) 一般式1で表される化合物が一般式2中のmが12以上のものである(15)~(18)のいずれかに記載の樹脂組成物、(20) (a) 一般式1で表される化合物が一般式2中のmが12~49のものである(18)記載の樹脂組成物、(21) (a) 一般式1で表される化合物が一般式2中のnが3~(21+2)のものである

(1)~(20)のいずれかに記載の樹脂組成物、(22) (a) 一般式1で表される化合物が一般式2中のnが3~10かつ21+2以下のものである(21)記載の樹脂組成物、(23) (a) 一般式1で表される化合物がアルコール類のOH基がOH基含有飽和脂肪酸とエステル結合した化合物と同一の構造を有する化合物である(1)~(22)のいずれかに記載の樹脂組成物、(24) (a) 一般式1で表される化合物がアルコール類が炭素数3以上のものである(23)記載の樹脂組成物、(25) (a) 一般式1で表される化合物がアルコール類が炭素数3~60のものである(24)記載の樹脂組成物、(26) (a) 一般式1で表される化合物がアルコール類がOH基を3以上有しているものである(23)~(25)のいずれかに記載の樹脂組成物、(27) (a) 一般式1で表される化合物がアルコール類がOH基を3~10有しているものである

(26)記載の樹脂組成物、(28) (a) 一般式1で表される化合物がアルコール類の炭素数を1とするとアルコール類がOH基を3~10かつ(21+2)以下有しているものである(23)~(27)のいずれかに記載の樹脂組成物、(29) (a) 一般式1で表される化合物がアルコール類がグリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセロール、トリグリセロール、ジペンタエリスリトール、1, 6, 7-トリヒドロキシ-2, 2-ジ(ヒドロキシメチル)-4-オキソヘプタン、ソルビトール、2-メチル-1, 6, 7-トリヒドロキシ-2-ヒドロキシメチル-4-オキソヘプタン、1, 5, 6-トリヒドロキシ-3-オキソヘキサンから選ばれたものである(23)~(28)のいずれかに記載の樹脂組成物、(30)

(a) 一般式1で表される化合物がOH基含有飽和脂肪酸がOH基を一つ有するものである(23)~(29)のいずれかに記載の樹脂組成物、(31) (a) 一般式1で表される化合物がOH基含有飽和脂肪酸が炭素数が13以上のものである(23)~(30)のいずれかに記載の樹脂組成物、(32) (a) 一般式1で表される化合物がOH基含有飽和脂肪酸が炭素数が13~5

0のものである(31)記載の樹脂組成物、(33)

(a) 一般式1で表される化合物がOH基含有飽和脂肪酸がヒドロキシヘプタデカン酸、ヒドロキシオクタデカン酸、ヒドロキシエイコサン酸、ヒドロキシドコサン酸、ヒドロキシヘキサコサン酸、ヒドロキシトリアコンタン酸から選ばれたものである(23)~(32)のいずれかに記載の樹脂組成物、(34) (a) 一般式1で表される化合物がアルコール類の全てのOH基がOH基含有飽和脂肪酸とエステル結合した化合物と同一の構造を有する化合物である(23)~(33)のいずれかに記載の樹脂組成物、(35) (a) 一般式1で表される化合物が12-ヒドロキシステアリン酸トリグリセリド、12-ヒドロキシステアリン酸ステアリルアルコール、ペンタエリスリトール-テトラ-12-ヒドロキシステアレート、エチレングリコール-ジ-12-ヒドロキシステアレート、プロピレングリコール-ジ-12-ヒドロキシステアレートから選ばれたものである(1)~(34)のいずれかに記載の樹脂組成物、(36)

(b) 炭素数16以上の飽和アルコール類が、炭素数60以下のものである(1)~(35)のいずれかに記載の樹脂組成物、(37) (b) 炭素数16以上の飽和アルコールがヘキサデカノール、ヘプタデカノール、オクタデカノール、デシルテトラデカノール、ヘキサコサノール、triacontanol、1, 2-ヘキサデカンジオール、2, 3-ヘプタデカンジオール、1, 3-オクタデカンジオール、または1, 2-デシルテトラデカンジオールから選ばれたものである(1)~(36)のいずれかに記載の樹脂組成物、(38) 熱可塑性ノルボルネン系樹脂100重量部に対して、(a) 一般式1で表される化合物および/または(b) 炭素数16以上の飽和アルコール類を0.03~2.0重量部配合したものである(1)~(37)のいずれかに記載の樹脂組成物、などが例示される。

#### 【0027】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、成形性に優れ、具体的には成形時の離型抵抗が小さく、離型時に成形品が割れにくい。また、シートに成形した場合は、巻き取りの際のシートへの付加が一定であり、またシートが貼りつきにくく、処理が容易になる場合もある。さらに、成形品が成形時などの加熱によって着色しにくく、熔融成形などによってもボイドが生じにくい。

#### 【0028】

【実施例】以下に参考例、実施例、比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。

#### 【0029】参考例1

窒素雰囲気下、脱水したトルエン690重量部に1, 4-メタノー-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレン300重量部、1-ヘキセン1.1重量部、塩化タンオグステン0.3重量%トルエン溶液11重量部、テトラブチルスズ0.6重量部を加え、60℃、常圧にて

11

1時間重合させた。トルエンを溶剤に用いた高速液体クロマトグラフィー（ポリスチレン換算）により測定した重合反応液中のポリマーの数平均分子量（ $M_n$ ）は17,700、重量平均分子量（ $M_w$ ）は35,400、分子量分布（ $M_w/M_n$ ）は2.00であった。

【0030】この重合反応液240重量部にアルミナ担持ニッケル触媒（触媒1重量部中、ニッケル0.7重量部、酸化ニッケル0.2重量部、アルミナの細孔容積0.8cm<sup>3</sup>/g、比表面積300cm<sup>2</sup>/g）6重量部とイソプロピルアルコール5重量部を加え、オートクレーブ中で230℃、45kgf/cm<sup>2</sup>で5時間反応させた。

【0031】水素添加触媒を濾過して除去した水素添加反応溶液をアセトン250重量部とイソプロパノール250重量部の混合溶液に、攪拌しながら注いで、樹脂を沈澱させ、濾別して回収した。さらにアセトン200重量部で洗浄した後、1mmHg以下に減圧した真空乾燥器中、100℃で24時間乾燥させた。収率は99%以上、<sup>1</sup>H-NMRによるポリマー主鎖の二重結合の水素添加率は99.9%以上、芳香環構造の水素添加率は約99.8%であった。シクロヘキサンを溶剤に用いた高速液体クロマトグラフィー（ポリイソブレン換算）により、得られた水素添加物の数平均分子量（ $M_n$ ）は22,600、重量平均分子量（ $M_w$ ）は42,500、分子量分布（ $M_w/M_n$ ）は1.88であり、 $T_g$ は136℃であった。

#### 【0032】実施例1

参考例1で得た熱可塑性ノルボルネン系樹脂100重量部と12-ヒドロキシステアリン酸トリグリセリド（ヒマコウ、川研ファインケミカル製）0.3重量部を、二軸混練押出機（東芝機械株式会社製、TEM-35B）を用いて、220℃で溶融押し出しを行い、組成物のペレットを得た。

【0033】このペレットを、下記の条件で射出成形して、底が厚さ1.6mm、直径50.0mmの円形、高さ50.0mmであり、底の中心を通り底面に垂直な平面で切った側面が、底面に垂直な方向と0.5°の傾斜を有しているコップ状の成形品を20個と厚さ3mm、50mm×90mmの試験片を製造した。

成形機： 東芝機械株式会社製、IS-350FB-19A

型締め圧： 80t

樹脂温度： 280℃

金型温度： 固定側可動側共100℃

【0034】この成形品の離型時の抵抗は平均約110kgf/cm<sup>2</sup>、得られた成形品20個には割れが認められず、目視で成形品内のボイドが認められなかった。また、色素計により試験片の色調を調べたところ、YI値が1.9であった。

#### 【0035】実施例2

12

12-ヒドロキシステアリン酸トリグリセリド0.3重量部を0.6重量部に変える以外は実施例1と同様に成形品20個と試験片を製造した。

【0036】成形品の離型時の抵抗は平均約90kgf/cm<sup>2</sup>、得られた成形品20個には割れが認められず、目視で成形品内のボイドが認められなかった。また、色調はYI値が1.9であった。

#### 【0037】実施例3

12-ヒドロキシステアリン酸トリグリセリド0.3重量部の代わりにデシルテトラデカノール（エヌジェコール240A、新日本理化製）0.3重量部を用いる以外は実施例1と同様に成形品20個と試験片を製造した。

【0038】成形品の離型時の抵抗は平均約110kgf/cm<sup>2</sup>、得られた成形品20個には割れが認められず、目視で成形品内のボイドが認められたものが1個あった。また、色調はYI値が1.9であった。

#### 【0039】比較例1

12-ヒドロキシステアリン酸トリグリセリドを配合しない以外は実施例1と同様に成形品20個と試験片を製造した。

【0040】成形品の離型時の抵抗は平均約190kgf/cm<sup>2</sup>、離型時に20個中7個が割れ、目視で成形品内のボイドが認められたものが5個あった。また、色調はYI値が1.9であった。

#### 【0041】比較例2

12-ヒドロキシステアリン酸トリグリセリド0.3重量部の代わりにステアリン酸トリグリセリド0.3重量部を用いる以外は実施例1と同様に成形品20個と試験片を製造した。

【0042】成形品の離型時の抵抗は平均約180kgf/cm<sup>2</sup>、離型時に20個中6個が割れ、目視で成形品内のボイドが認められたものはなかった。また、色調はYI値が1.9であった。

#### 【0043】比較例3

12-ヒドロキシステアリン酸トリグリセリド0.3重量部の代わりにステアリン酸モノグリセリド0.3重量部を用いる以外は実施例1と同様に成形品20個と試験片を製造した。

【0044】成形品の離型時の抵抗は平均約110kgf/cm<sup>2</sup>、得られた成形品20個には割れが認められず、目視で成形品内のボイドが認められたものが3個あった。また、色調はYI値が2.3であった。

#### 【0045】実施例4

参考例1で得た熱可塑性ノルボルネン系樹脂の代わりに市販の熱可塑性ノルボネン系樹脂（日本ゼオン製、Z E O N E X 480、ガラス転移温度約140℃、数平均分子量約28,000）のペレットを用いる以外は実施例1と同様に成形品20個と試験片を製造した。

【0046】成形品の離型時の抵抗は平均約90kgf



／ $\text{cm}^2$ 、得られた成形品20個には割れが認められず、目視で成形品内のボイドは認められなかった。また、色調はYI値が1.9であった。

【0047】比較例4

参考例1で得た熱可塑性ノルボルネン系樹脂の代わりに市販の熱可塑性ノルボネン系樹脂(ZEONEX 480)を用い、12-ヒドロキシステアリン酸トリグリセ

リドを配合しない以外は実施例1と同様に成形品20個と試験片を製造した。

【0048】成形品の離型時の抵抗は平均約140kgf／ $\text{cm}^2$ 、得られた成形品20個中3個が割れ、目視で成形品内のボイドは認められなかった。また、色調はYI値が1.9であった。